

З.Ф. Томашик, И.А. Шелюк, В.Н. Томашик, Г.М. Окрепка, А.С. Чернюк,
Р.А. Денисюк, П. Моравец

ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА $A^{III}B^V$ БРОМВЫДЕЛЯЮЩИМИ РАСТВОРАМИ

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева
Национальной академии наук Украины

Житомирский государственный университет им. Ивана Франко

Faculty of Mathematics and Physics, Institute of Physics, Charles University, Ke Karlovu

Изучен процесс химико-механического полирования (ХМП) GaAs, GaSb, InAs, InSb растворами систем H_2O_2 –HBr–органический растворитель. Установлено влияние природы вязкого растворителя на скорость и качество полирования поверхности кристалла, разработаны режимы ХМП монокристаллов полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$. Профилографическим и микроструктурным анализами исследовано состояние полированной поверхности и определена ее шероховатость.

Введение

В современной технологии полупроводниковых материалов значительную роль играет обработка их поверхности и подготовка к формированию на ней рабочих элементов приборов. Особое значение придается получению высококачественных поверхностей, максимально совершенных по структуре, геометрии и однородных по химической природе и чистоте, что является важным условием для изготовления на их основе качественных полупроводниковых устройств.

Для химической обработки поверхности на финишных этапах подготовки полупроводников типа $A^{III}B^V$ чаще всего используют бромсодержащие травильные композиции, причем в качестве растворителя брома используют как органические, так и неорганические соединения. Наиболее распространены растворы брома в метаноле [1], причем такие травильные композиции дают возможность получать полированную поверхность для многих материалов $A^{III}B^V$, что делает их практически универсальными. Несмотря на это вследствие большой токсичности брома и метанола существуют значительные сложности, которые возникают во время приготовления исходных растворов и их использования в технологических процессах. В связи с этим поиск новых менее токсичных и более технологичных травильных композиций является актуальной задачей полупроводникового материаловедения.

В процессе исследований экспериментально было установлено [2], что при механическом и химико-механическом полировании на поверхности кристалла InAs появляется нарушенный слой, плотность микро- и макронеровностей которого

изменяется с глубиной. Толщина нарушенного слоя зависит от материала и кристаллографической ориентации поверхности подложек. Она максимальна и достигает 20 мкм для плоскости InAs (111)B. Для плоскости InAs (111)A глубина нарушенного слоя составляет 16 мкм. На плоскостях (100) InAs плотность решетки наибольшая и глубина нарушенного слоя минимальная (13 мкм).

Использование растворов брома в этиленгликоле (ЭГ) в соотношении (1:10) позволяет получать зеркальную поверхность InAs и GaSb [2], при этом травитель более устойчив во времени, чем бромметанольный. Согласно работе [3] растворение GaAs в 3%-ном растворе Br_2 в ЭГ приводит к образованию овальных ямок травления. Известны также травильные композиции, которые в качестве растворителя брома содержат бромистоводородную кислоту. При концентрации 6 об.% Br_2 в HBr скорость растворения InAs линейно возрастает с увеличением содержания брома [4], и такие растворы могут быть использованы для химического полирования арсенида индия. Травители, которые содержат 20–30 об.% Br_2 в HBr, растворяют InAs со скоростью 25–50 мкм/мин и пригодны для химической резки указанного полупроводника.

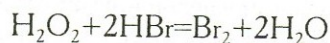
Бромвыделяющие растворы H_2O_2 –HBr были изучены в работе [5] и рекомендованы как полирующие травители для обработки поверхности кристаллов GaAs, GaSb, InAs, InAs(Sn) и InSb. Анализ полученных результатов показал, что процесс химико-динамического полирования (ХДП) лимитируется диффузионными стадиями, а полирующие свойства растворов сохраняются в довольно широком концентрационном интервале.

Целью настоящей работы является разработка новых эффективных травителей на основе водных растворов систем H_2O_2 — HBr —органический компонент и способов их применения для химико-механического полирования (ХМП) поверхности монокристаллов GaAs, GaSb, InAs, InSb, а также определение влияния природы органического компонента на скорость ХМП и качество полирования поверхности.

Методика эксперимента

При травлении поверхности полупроводников часто возникает необходимость утонения пластин до заданных размеров с одновременным сохранением планарности. Использование только метода ХДП не всегда удается получить высококачественную полированную поверхность с идеальной плоскостностью в макромасштабе, поэтому целесообразно применять метод ХМП. Предварительные исследования, проведенные нами, показали перспективность использования бромвыделяющих травильных смесей HNO_3 — HBr —растворитель для ХДП монокристаллов полупроводников типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Нами были исследованы нелегированные монокристаллические образцы InAs n-типа с ориентацией (100), InSb n-типа с ориентацией (211), GaAs n-типа с ориентацией (100) и неориентированные образцы GaSb.

Для приготовления травителей использовали 40%-ную HBr («ос.ч.»), а также 35%-ную H_2O_2 , 80%-ную молочную кислоту ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) и этиленгликоль (ЭГ) (все реактивы марки «х.ч.»). Для проведения ХМП поверхности указанных монокристаллов нами разработана серия полирующих травителей на основе H_2O_2 — HBr —ЭГ и H_2O_2 — HBr — $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. При этом учитывали тот факт, что за счет механической составляющей скорость удаления слоя полупроводникового материала с поверхности пластин методом ХМП может быть в несколько раз больше, по сравнению с использованием травителя того же состава для ХДП. Поэтому в каждой из этих систем растворов было выбрано по одному полирующему травителю (базовые травители Б1 и Б2, соответственно) с небольшими скоростями ХДП и хорошими полирующими свойствами, в которые для снижения скоростей удаления слоев полупроводниковых материалов потом добавляли модификаторы вязкости или другие растворители. Базовые растворы готовили непосредственно перед началом травления и выдерживали их на протяжении двух часов в термостатированной ячейке для завершения химического взаимодействия между исходными компонентами травильных композиций и установления равновесия в реакции:



Химико-механическое полирование монокристаллов проводили при $T=297\text{ K}$ с использовани-

ем стеклянного полировальника, который был обтянут батиновой тканью. На него подавали приготовленный травильный раствор со скоростью 2–3 мл/мин. Образцы полировали на протяжении 3 мин при давлении 2–3 кПа, а потом промывали в 0,05 М растворе тиосульфата натрия и три раза дистиллированной водой, после чего высушивали потоком сухого воздуха.

Скорость растворения определяли по уменьшению толщины кристалла после травления с помощью часового индикатора 1МИГП с точностью $\pm 0,5$ мкм. Микроструктуру поверхностей, полученных после ХМП и ХДП, исследовали с помощью универсального контрольного микроскопа Leitz/Laborlux 12HL с цифровой видеокамерой Leica DFC 320 при увеличении от 50 Ч до 1500 Ч. Для измерения шероховатости полированной поверхности применяли бесконтактный оптический метод с использованием трехмерного поверхностного профилографа «New View 5022S», позволяющего количественно оценить шероховатость поверхности и высоту вертикальных отклонений от средней линии от 1 нм до 5000 мкм при скорости сканирования 10 мкм/с с разрешением 0,1 нм независимо от увеличения.

Результаты и их обсуждение

По результатам экспериментов было выбрано два базовых полирующих травителя состава (об. %): (Б1) — $(8\text{H}_2\text{O}_2 + 47\text{HBr} + 45\text{ЭГ})$ и (Б2) — $(8\text{H}_2\text{O}_2 + 47\text{HBr} + 45\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$, которые характеризуются небольшими скоростями ХДП и хорошими полирующими свойствами. Для уменьшения скоростей ХМП (уменьшения содержания активного компонента) и улучшения качества полированной поверхности непосредственно перед проведением процесса ХМП в базовый травитель Б1 на основе H_2O_2 — HBr —ЭГ дополнительно приливали определенное количество модификатора вязкости — этиленгликоля, а базовый травитель Б2 на основе H_2O_2 — HBr — $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ постепенно разбавляли вязкой молочной кислотой. Экспериментально установлено, что при увеличении объема вязкого компонента (ЭГ или молочной кислоты), введенного в базовый травитель, скорость травления монокристаллических пластин GaAs, GaSb, InAs, InSb уменьшается (рис. 1).

Так, установлено, что в базовом растворе Б1 на основе H_2O_2 — HBr —ЭГ для GaAs скорость ХДП составляет 2,5 мкм/мин, а скорость ХМП — 13,2 мкм/мин, причем с разведением базового травителя ЭГ в соотношении (30:70) она падает до 0,5 мкм/мин (рис. 1, а, кривая 1). Скорость ХДП GaSb в травителе Б1 составляет 2,2 мкм/мин, скорость ХМП — 15,5 мкм/мин, а при добавлении 60 об. % ЭГ она снижается до 0,3 мкм/мин (рис. 1, б, кривая 1). В травителе Б1 InAs полируется со скоростью ХДП 2,5 мкм/мин, скорость ХМП в нем составляет 18,8 мкм/мин и уменьшается до 0,3 мкм/мин при

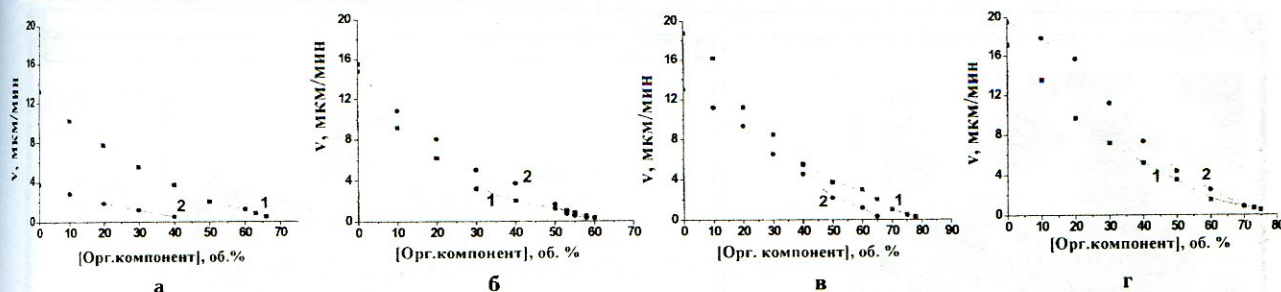


Рис. 1. Зависимость скорости химико-механического полирования GaAs (а), GaSb (б), InAs (в) и InSb (г) от разведения базовых травителей вязкими органическими компонентами: 1 — травитель Б1/ЭГ; 2 — травитель Б2/80%-ная $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

разведении ЭГ в соотношении (об. %): 20 Б1:80 ЭГ (рис. 1, в, кривая 1). При ХМП InSb полируется со скоростью 3,5 мкм/мин в травителе Б1, а скорость ХМП в нем составляет 17,7 мкм/мин и падает до 0,5 мкм/мин при добавлении 75 об. % ЭГ (рис. 1, г, кривая 1).

В базовом травителе Б2 системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HBr—C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ скорость ХДП GaAs равна 0,7 мкм/мин, а скорость ХМП составляет 3,8 мкм/мин, и она уменьшается до 0,5 мкм/мин при добавлении к этому травителю 40 об. % молочной кислоты (рис. 1, а, кривая 2). Для GaSb скорость ХДП в базовом травителе Б2 составляет 2,5 мкм/мин, скорость ХМП — 15,5 мкм/мин и при добавлении 60 об. % молочной кислоты она падает до 0,3 мкм/мин (рис. 1, б, кривая 2). Процесс ХДП InAs в травителе Б2 протекает со скоростью 1,7 мкм/мин, а ХМП — со скоростью 13,3 мкм/мин, причем ее можно снизить до 0,3 мкм/мин добавлением к нему 65 об. % молочной кислоты (рис. 1, в, кривая 2). В этом же травителе скорость ХДП и ХМП для InSb составляет соответственно 1,7 и 19,5 мкм/мин, а при добавлении к нему 75 об. % молочной кислоты скорость ХМП падает до 0,5 мкм/мин (рис. 1, г, кривая 2).

Таким образом, разведением базовых травителей вязкими компонентами, а именно дополнительным введением определенных количеств ЭГ или молочной кислоты можно изменять и контролировать скорости ХМП GaAs, GaSb, InAs и InSb и параметры шероховатости полированной поверхности полупроводников. Установлено, что при использовании ЭГ как растворителя качество поверхности кристаллов значительно лучше, чем при добавлении молочной кислоты, (по-видимому, повышается вязкость раствора и регулируется количество реагента, взаимодействующего с поверхностью кристалла). Полученные экспериментальные результаты дали возможность предложить и оптимизировать составы полирующих травильных композиций для ХМП исследуемых материалов. В таблице приведены результаты профилографического анализа образцов после ХМП в одном из растворов системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HBr—ЭГ}$.

Шероховатость поверхности образцов после ХМП в растворе $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HBr—ЭГ}$

Материал	Химическая обработка	Шероховатость, (нм)		
		R_a	SR_z	R_{ms}
GaAs	ХМП	14,8	32,2	18,9
InAs	ХМП	12,7	23,6	15,7
InSb	ХМП	12,5	29,4	16,5

Из таблицы видно, что после ХМП разработанными травителями шероховатость поверхностей всех полупроводников не превышает 0,03 мкм, что свидетельствует о высоком качестве полирования поверхности с использованием растворов $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HBr—ЭГ}$. На рис. 2 представлена микроструктура и шероховатость поверхности InAs после ХМП в травильной смеси $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HBr—ЭГ}$, причем аналогичные результаты были получены для и других образцов.

Таким образом, разработанные на основе экспериментальных исследований травильные композиции $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HBr—ЭГ}$ характеризуются высокой полирующей способностью и могут быть рекомендованы для химической обработки указанных полупроводниковых материалов. После ХМП кристаллы необходимо сразу же промывать водным раствором тиосульфата натрия и большим количеством деионизированной воды.

Выводы

На основе экспериментальных исследований разработаны бромвыделяющие травильные композиции, характеризующиеся высокой полирующей способностью, которые могут быть использованы для химико-механической обработки поверхности GaAs, GaSb, InAs, InSb. Наилучшие результаты полирования поверхности кристаллов указанных полупроводников получены при использовании ЭГ как растворителя, что дает возможность легко получать гладкую блестящую поверхность при минимальном контакте полирующей ткани и обрабатываемого образца. Методами микроструктурного и профилографического анализов исследовано состояние поверхности кристаллов и определена ее шероховатость после полирования разработанными травильными композициями.

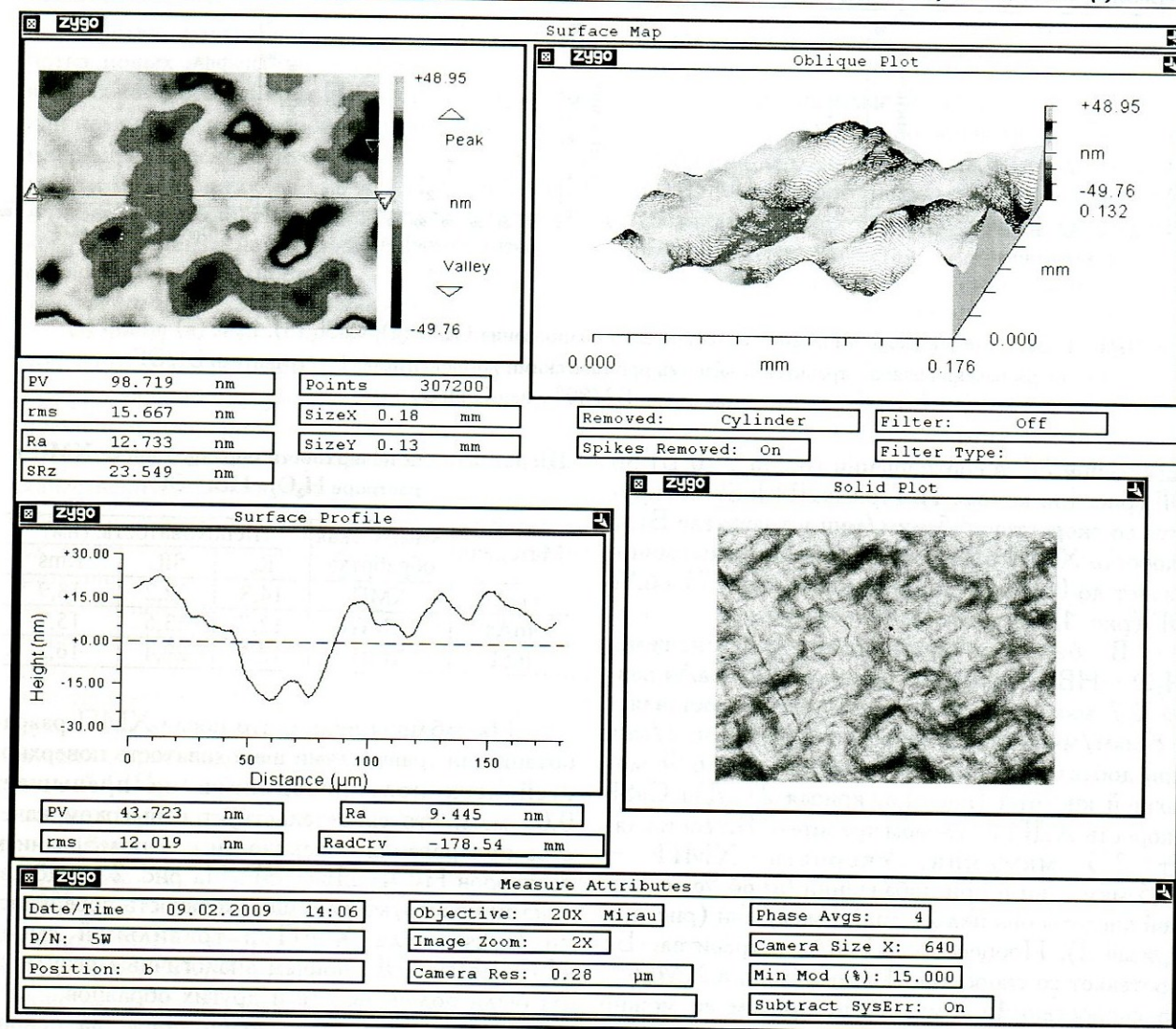


Рис. 2. Микроструктура и шероховатость поверхности InAs после ХМП в травильной смеси H_2O_2 -HBr-ЭГ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перевоицков В.А. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // Высокочистые вещества. — 1995. — № 2. — С.5-29.
2. Нарушенный слой в подложках $CdSnAs_2$, InAs и GaSb, приготовленных для жидкостной эпитаксии / В.А. Дарилов, А.А. Сафонов, Ю.А. Бенедиктов, А.В. Аншон // Электронная техника. Сер.6. Материалы. — 1980. — Вып.4. — С.48-52.
3. Ganeau C. Determination of the [110] directions on (001) GaAs and GaSb based wafers // J. Electrochem. Soc. — 1986. — Vol.133. — № 12. — P.2658-2659.

4. Chemical dissolution of indium arsenide in the Br_2 -HBr solutions / Z.F. Tomashik, S.G. Danylenko, V.N. Tomashik, M.Yu. Kravetski // Semicond. Phys., Quantum Electronics and Optoelectronics. — 1999. — Vol.2. — № 4. — P.73-75.

5. Томашик З.Ф., Кусяк Н.В., Томашик В.Н. Химическое травление GaAs, InAs и InSb в растворах системы H_2O_2 -HBr // Неорг. материалы. — 2002. — Т.38. — № 5. — С.535-538.

6. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / Луфт Б.Д., Перевоицков В.А., Возмилова Л.Н., Свердлин И.А., Марин К.Г. — М.: Радио и связь, 1982 — 136 с.

Поступила в редакцию 24.06.2010